

537,152

10/537152

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/051376 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/11, C08G 77/14, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015343

(22) 国際出願日: 2003年12月1日 (01.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-382898 2002年12月2日 (02.12.2002) JP  
特願2003-116164 2003年4月21日 (21.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 山田 知孝 (YAMADA, Tomotaka) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 川名 大助 (KAWANA, Daisuke) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 田村 弘毅 (TAMURA, Kouki) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤

和史 (SATO, Kazufumi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 阿形 明, 外 (AGATA, Akira et al.); 〒105-0004 東京都 港区 新橋二丁目 12番5号 池伝ビル3階 阿形特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION COATING

(54) 発明の名称: 反射防止膜形成用組成物

(57) Abstract: A composition for forming an antireflection coating, characterized in that it comprises an organic solvent and, dissolved therein, (A) a ladder silicone copolymer containing (a<sub>1</sub>) 10 to 90 mole % of a (hydroxylphenylalkyl)silsesquioxane unit, (a<sub>2</sub>) 0 to 50 mole % of a (alkoxyphenylalkyl)silsesquioxane unit and (a<sub>3</sub>) 10 to 90 mole % of an alkyl or phenylsilsesquioxane unit, (B) an acid generator generating an acid upon exposure to heat or light, and (C) a crosslinking agent, and is capable of forming an antireflection coating exhibiting an optical parameter (k value) for an ArF laser of the range of 0.002 to 0.95. The composition is soluble in an organic solvent, can be applied by a conventional spin coating method with ease, has good storage stability, and can exhibit an adjusted preventive capability for reflection through the introduction of a chromophoric group absorbing a radiation ray thereto.(57) 要約: 有機溶剤に可溶で慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができ、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物を提供する。本発明の提供する反射防止膜形成用組成物は (A) (a<sub>1</sub>) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 10～90モル%、(a<sub>2</sub>) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0～50モル% 及び (a<sub>3</sub>) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 10～90モル%からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び (C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつ ArF レーザーに対する光学パラメーター (k 値) が 0.002～0.95 の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする。

WO 2004/051376 A1

## 明 細 書

## 反射防止膜形成用組成物

## 5 技術分野

本発明は、リソグラフィ工程により半導体デバイスを製造する場合に用いるレジスト材料において、下地基材とレジスト膜との中間に設けるための反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体に関するものである。

10

## 背景技術

近年、半導体素子の微細化が進むとともに、その製造に用いられるリソグラフィ工程についてよりいっそうの微細化が求められるようになってきている。そして、一般に半導体製造に際しては、シリコンウエーハ、シリコン酸化膜、層間絶縁膜などの基材の上に、リソグラフィ技術を用いてレジストパターンを形成し、これをマスクとして基材をエッチングすることが行われているが、微細化のためにはレジストについて、微細なパターンを解像しつつ、しかも高い精度でのレジストパターン線幅の制御の実現が必要とされる。

15

ところで、このことを実現しようとするれば、パターン形成の際にレジストに照射される放射線における、レジスト膜と下地基材との境界で起こる反射が重大な意味をもってくる。すなわち、レジスト膜と下地基材間で放射線の反射が起ると、レジスト中での放射線強度が変化する結果、レジストパターンの線幅が変動し、正確なパターンが得られなくなる。

20

25

このような障害を抑制するために、レジストと下地基材との間に反射防止膜や保護膜などの被膜を設けることが行われているが、これらの被膜を構成する材料のエッチング速度は、レジストのそれと

近似しているため、レジストパターンを転写するときに障害となる上に、これらの被膜を除去する際にレジストパターンの膜減りや形状が劣化するなどのトラブルを生じ、基材の加工精度を低下させるという欠点を伴う。

- 5      十分なエッチング耐性を確保するためにレジスト膜の膜厚を大きくすることも行われているが、この膜厚をあまり大きくすると、レジストパターンの線幅とレジスト膜の厚さとのアスペクト比が高くなり、現像工程においてレジストパターン特にアイソレートパターンのパターン倒れや、露光工程におけるレジストの解像力低下を生  
10      じるという欠点がある。

そのほか、レジスト膜と被膜すなわち下層有機層との間に、中間層を設ける三層レジストプロセスも行われており、この中間層については、その上で再現性のよいレジストパターンを良好な形態で形成させうること、プラズマエッチングに対して高い耐性を有すると  
15      ともに、下層有機層との間に高いプラズマエッチング選択性を有していること、アルカリ現像液に対し耐性を有することなどの特性が要求されることから、この要求を満たすため、これまでもいくつかの材料が提案されている。

例えば、無機系又は有機系シラン化合物の加水分解物及び／又は  
20      縮合物からなる中間層を設けることが提案されているが（特許文献1参照）、この中間層は、シラン化合物を含む塗布液を用いる関係上、成膜の際には、慣用のスピニング法を用いることができず、専用のコータートラックを用いなければならない上に、縮合反応の際に生じる副生成物を除去するために、300℃以上という  
25      高温での焼成を必要とし、また放射線に対する発色団を安定に導入することができないため、反射防止能力の付与がむずかしいなどの欠点を有している。

また、誘電体層上に、周期表ⅡⅡⅡa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、

V I I a、V I I I、I b、I I b、I I I b、I V b 又は V b 族の中から選ばれた無機元素を含む有機反射防止ハードマスクも提案されているが（特許文献 2 参照）、このものも放射線に対する発色団の安定な導入ができないため、ケースバイケースにおいて必要な  
5 反射防止能力の調整ができないという欠点がある。

特許文献 1

日本国特開 2 0 0 2 - 4 0 6 6 8 号公報（特許請求の範囲等）

特許文献 2

日本国特開 2 0 0 1 - 5 3 0 6 8 号公報（特許請求の範囲等）

10

#### 発明の開示

本発明は、有機溶剤に可溶で慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができ、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可  
15 能な反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体を提供することを目的としてなされたものである。

本発明者らは、レジスト膜と下地基材の間に設けることにより効率よく反射防止を行いうる中間層、いわゆる三層レジストプロセスのハードマスク材料について種々研究を重ねた結果、特定の組成をもつラダー型シリコン共重合体と酸発生剤と架橋剤を含む組成物が有機溶剤に可溶で、慣用のスピンコーティング法により簡単に塗  
20 布することができ、かつ放射線を吸収する発色団の導入が容易で、適当に調整された反射防止能力をもつ安定な反射防止膜を形成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、(A) (a<sub>1</sub>) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 1 0 ~ 9 0 モル%、(a<sub>2</sub>) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0 ~ 5 0 モル% 及び (a<sub>3</sub>) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 1 0 ~ 9 0  
25

- 5 モル%からなるラダー型シリコン共重合体、(B)熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び(C)架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつArFレーザーに対する光学パラメーター(k値, 消衰係数)が0.002~0.95の範囲の反射防止膜を形成しうること
- 5 を特徴とする反射防止膜形成用組成物を提供するものである。

また、本発明は、そのような反射防止膜形成用組成物に用いられる(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位を含む新規なラダー型シリコン共重合体を提供するものである。

10

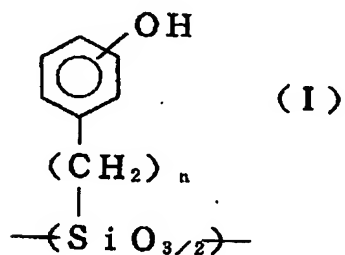
#### 図面の簡単な説明

図1は光学パラメーター(k値)0.67の本発明組成物についての膜厚と反射率との関係を示すグラフである。

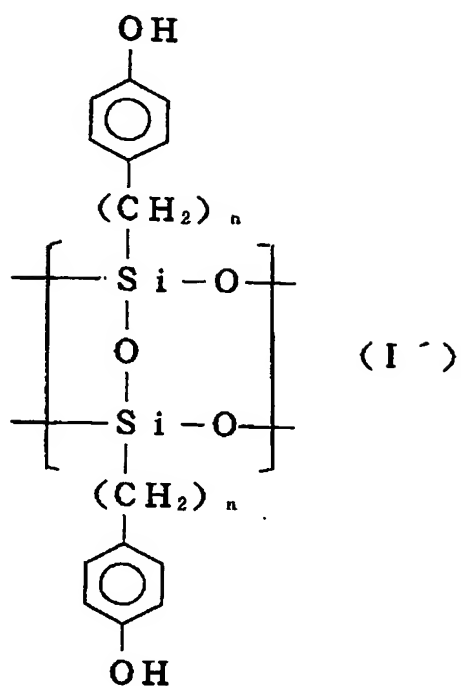
#### 15 発明を実施するための最良の形態

本発明の反射防止膜形成用組成物は、(A)ラダー型シリコン共重合体と、(B)熱又は光により酸を発生する酸発生剤と(C)架橋剤とを必須成分として含有する。

- (A)成分のラダー型シリコン共重合体としては、(a<sub>1</sub>)(ヒドロキシフェニルアルキル)シルセスキオキサン単位、すなわち、
- 20 一般式

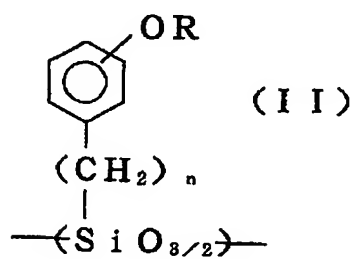


又は



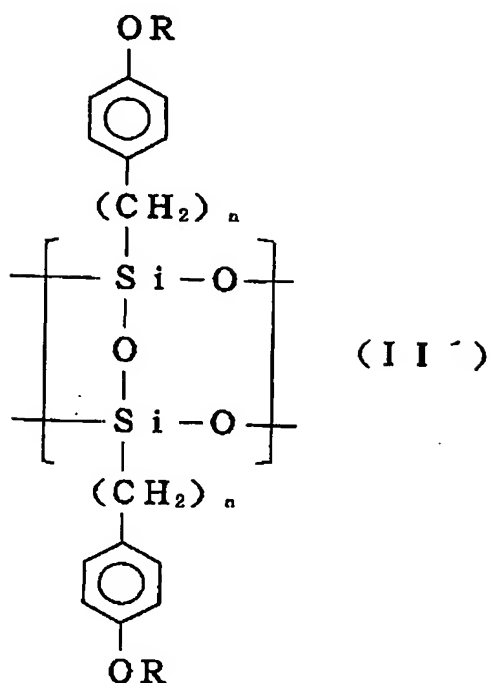
(式中の  $n$  は 1 ～ 3 の整数である)

で表わされる構成単位 10 ～ 90 モル%と、(a<sub>2</sub>) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位、すなわち一般式



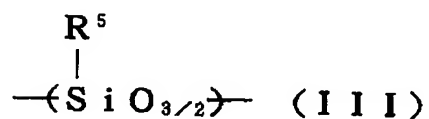
5

又は

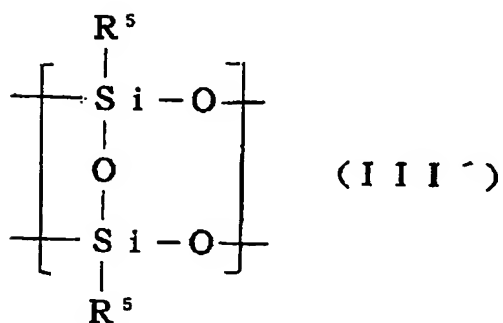


(式中の R は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は枝分れ状低級アルキル基、  
n は 1 ～ 3 の整数である)

5 で表わされる構成単位 0 ～ 50 モル%と、(a<sub>3</sub>) アルキル又はフェ  
ニルシルセスキオキサン単位、すなわち式



又は



(式中の R<sup>5</sup> は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状又は炭素数 2 ～ 20 の枝

分かれ状又は炭素数 5 ～ 20 の脂環状又は単環又は多環式アルキル基又はフェニル基である)

で表わされる構成単位 10 ～ 90 モル%からなるラダー型シリコーン共重合体を用いることが必要である。上記一般式 (I I) 又は

- 5 (I I') 中の R としては、メチル基が最も好ましい。この一般式 (I I I) 又は (I I I') 中の R<sup>5</sup> としては、炭素数 1 ～ 5 の低級アルキル基、炭素数 5 ～ 6 のシクロアルキル基又はフェニル基が光学パラメーター (k 値) を調整しやすいので好ましい。また、上記一般式 (I) と (I I) における -OH 基と -OR 基は、o 位、
- 10 m 位及び p 位のいずれの位置に結合していてもよいが、工業的には p 位に結合しているのが好ましい。また、(a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>) 及び (a<sub>3</sub>) 単位は、通常上記一般式 (I)、(I I) 及び (I I I) で表わされたり、(I')、(I I')、(I I I') と表わされたりする。

- このラダー型シリコーン共重合体は、質量平均分子量 (ポリスチレン換算) が 1500 ～ 30000 の範囲にあるものが好ましく、
- 15 3000 ～ 20000 の範囲にあるものが最も好ましい。分子量の分散度は 1.0 ～ 5.0 の範囲であることが好ましく、1.2 ～ 3.0 であることが最も好ましい。

- (B) 成分の熱又は光により酸を発生する酸発生剤は、通常化学増幅型レジスト組成物の成分として用いられている物質であり、本
- 20 発明においては、これらの中から任意に選択して用いることができるが、特にオニウム塩、ジアゾメタン系化合物が好ましい。

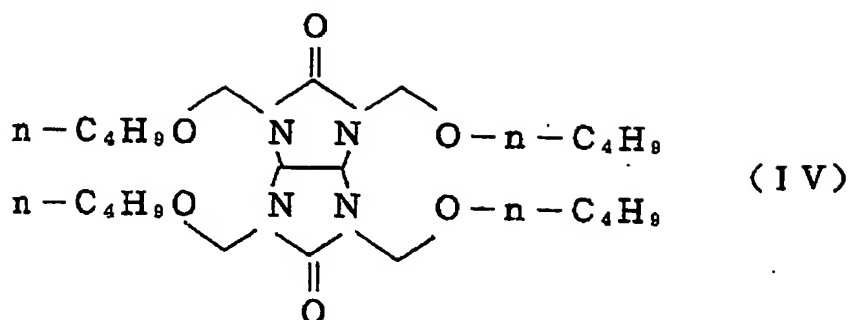
- このような酸発生剤としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムのトリフルオロ
- 25 メタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ (4-メチルフェニル) スルホニ



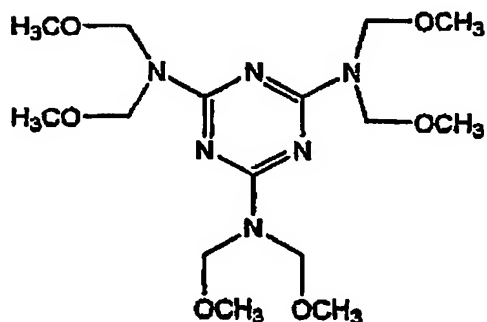
ウム、トリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩や、ビス（*p*-トルエンシルホニル）ジアソメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルシルホニル）ジアソメタン、ビス（イソプロピルシルホニル）ジアソメタン、ビス（シクロヘキシルシルホニル）ジアソメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルシルホニル）ジアソメタンなどのジアソメタン系化合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのは、分解点 250℃以下のオニウム塩例えばトリフェニルシルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルシルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（*p*-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムの 7, 7-ジメチル-ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-2-オン-1-スルホン酸塩などである。

この（B）成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。その含有量は、前記（A）成分 100 質量部に対し、通常 0.5～20 質量部、好ましくは 1～10 質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が 0.5 質量部未満では反射防止膜を形成しにくくなるし、20 質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

また、（C）成分の架橋剤は、本発明組成物を加熱又は焼成したときに（A）成分を架橋してハードマスク材として適切な被膜を形成しうるものであればよく、特に制限はないが、2個以上の反応性基をもつ化合物、例えばジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、トリアクリルホルマール、グリオキザールや多価アルコールのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルや、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、グリコールウリルのアミノ基の少なくとも 2 個がメチロール基又は低級アルコキシメチル基で置換されたものが好ましい。その中でも、特に式



で表わされる 2, 4, 6, 8 - テトラ - n - ブトキシメチル - ビシクロ [1. 0. 1] - 2, 4, 6, 8 - テトラアザオクタン - 3, 7 - ジオンや、式



5

で表わされるヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

これらの架橋剤は、(A) 100 質量部当り 1 ~ 10 質量部の範囲内で用いるのがよい。

- 本発明の反射防止膜形成用組成物は、上記の (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を有機溶剤に溶解して得られる溶液であるが、この際用いる有機溶剤としては、これら 3 成分の必要量を溶解するものの中から任意に選ぶことができる。焼成条件を考慮すると沸点 150℃ 以上のものが好ましい。溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテ

ートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、  
5   ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチルなどのエステル類が用いられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

この有機溶剤は、固形分全質量に基づき1～20倍量、好ましくは2～10倍量の割合で使用される。

10   本発明の反射防止膜形成用組成物は、ArFレーザーすなわち波長193nmの光に対する光学パラメーター（k値）が0.002～0.95、好ましくは0.1～0.7、さらに好ましくは0.15～0.4の範囲内にある反射防止膜が形成されるように調整されることが必要である。この調整は、例えば（A）成分中の（a<sub>2</sub>）  
15   成分の含有割合を増減することによって行うことができる。このような範囲に調整することにより、反射防止膜の厚さを40～200nmにしたときに低く安定な反射率を示す。

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記の（A）成分、（B）成分及び（C）成分に加え、必要に応じさらに（D）成分として線状ポリマーを含有させることができる。  
20

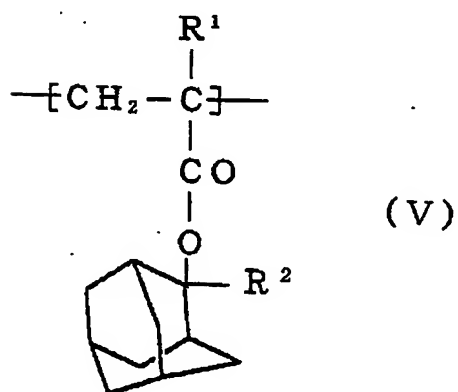
そして、本発明組成物において、（D）成分として用いる線状ポリマーは、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を構成単位として含むポリマー、例えば水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのホモポリマー又は水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと他の共重合可能なモノマーとのコポリマーであるのが好ましい。  
25

このように水酸基を含むポリマーを（D）成分として用いることにより、この水酸基が架橋助剤として高分子量化を助長し、レジスト溶剤や現像液に対する安定性が著しく向上するという効果が奏さ

れる。この効果は、特に側鎖としてアダマンチル基のような脂肪族多環式基を有する水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを用いたときに増大する。

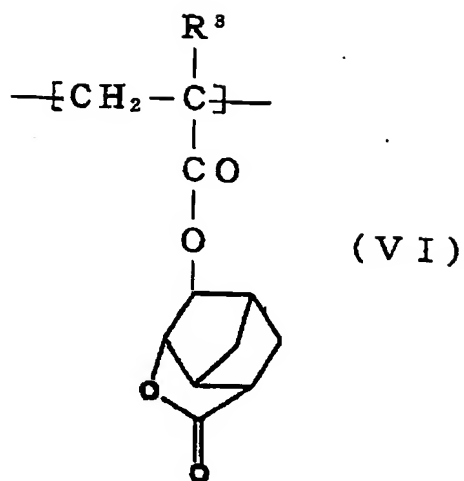
この線状ポリマーが水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのコポリマーの場合、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと共重合させるモノマー成分としては特に制限はなく、従来 A r F レジストに用いられている公知のモノマーの中から任意に選択して用いることができる。

上記の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単位を含む線状ポリマーの中で特に好適なのは、(d<sub>1</sub>) 一般式

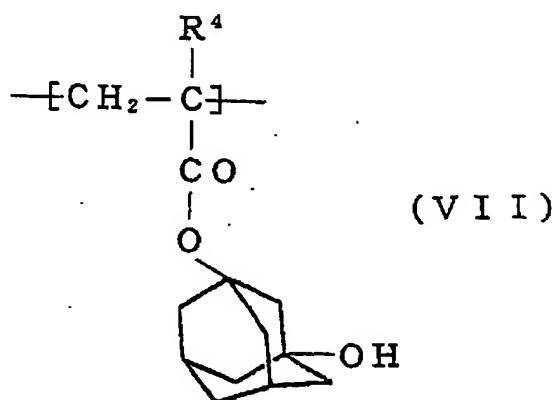


(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>は低級アルキル基である)

で表わされる構成単位 10～60 モル%、好ましくは 20～40 モル%、(d<sub>2</sub>) 一般式



(式中の  $R^3$  は水素原子又はメチル基である)  
 で表わされる構成単位 30～80 モル%、好ましくは 20～50 モル%、及び (d<sub>3</sub>) 一般式



5

(式中、 $R^4$  は水素原子又はメチル基である)  
 で表わされる構成単位 10～50 モル%、好ましくは 20～40 モル%からなる線状共重合体を挙げることができる。

上記一般式 (V) 中の  $R^2$  としては、炭素数 1～5 の低級アルキル基、特にメチル基やエチル基が工業的な面から好ましい。

この (D) 成分の線状ポリマーは、質量平均分子量 5000～20000 の範囲のものが好ましい。

この (D) 成分は、(A) 成分 100 質量部当り 10～100 質

量部の割合で配合される。

次に、本発明の反射防止膜形成用組成物には、上記した（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分、場合により配合される（Ｄ）成分に加えて、さらにその分散性及び塗膜均一性を付与するために慣用の  
5    のイオン性又は非イオン性界面活性剤を含有させることができる。

これらの界面活性剤は、固体分合計量１００質量部当たり０．０５～１．０質量部の割合で添加される。

本発明の反射防止膜形成用組成物は、シリコンウエーハのような  
10    基材上に慣用のスピンコーティング法を用いて簡単に塗布することができ、所望厚さの反射防止膜を形成させることができる。これまでのレジストプロセスにおいては、蒸着により基材上に酸化膜を形成し、その上にレジスト膜を施すことが必要であったことを考えれば、非常に簡便化されていることが分る。

この反射防止膜を形成するには、基材上に回転塗布し、乾燥後、  
15    溶剤の沸点以下、例えば１００～１２０℃において、６０～１２０秒間、次いで２００～２５０℃において、６０～１２０秒間加熱する多段階加熱法を用いるのがよい。このようにして、厚さ４０～２００ｎｍの反射防止膜を形成したのち、常法によりこの上にレジスト膜を１００～３００ｎｍの厚さで設けてレジスト材料を製造する。  
20    この場合、基材上に先ず２００～６００ｎｍの厚さに有機膜を設け、その有機膜とレジスト膜の中間層として、上記の反射防止膜を形成させることにより、三層レジスト材料とすることもできる。

このような反射防止膜形成用組成物に用いられる（Ａ）成分のラダー型シリコーン共重合体は、反射防止膜形成用組成物の基材樹脂  
25    成分、特に該組成物のＡｒＦレーザーすなわち波長１９３ｎｍの光に対する光学パラメーター（ｋ値）を０．００２～０．９５に調整する場合の成分として重要であり、そのような調整を効果的に行うことができる。また、該共重合体におけるシリコン含有率が高く、

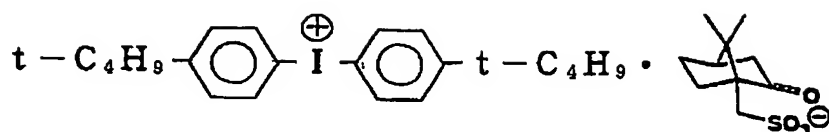
O<sub>2</sub> プラズマ耐性が高く好ましい。

該ラダー型シリコン共重合体はそれ自体公知の方法、例えば日本国特許第 2 5 6 7 9 8 4 号公報の製造例 1 に記載の方法で合成できる。

- 5      また、(A) 成分のラダー型シリコン共重合体の中で、(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位の組合せを含む共重合体は文献未載の新規化合物である。本発明の反射防止膜形成用組成物に用いるには、(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位とアルキルシル
- 10      セスキオキサン単位との含有割合はモル比で 1 0 : 9 0 ないし 9 0 : 1 0 の範囲のものが好ましく、また、その中でも質量平均分子量が 1 5 0 0 ~ 3 0 0 0 0、特に 3 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 で、分散度が 1 . 0 ~ 5 . 0、特に 1 . 2 ~ 3 . 0 の範囲にあるものが好ましい。
- 15      本発明によると、慣用のレジストコーターを用いたスピンコーティング法により、簡単に塗布することができ、保存安定性、酸素プラズマエッチング耐性がよく、優れたプロファイル形状のマスクパターンを与えることができ、しかも有機溶剤に分散よく溶解させた溶液に調製しているため、放射線を吸収する発色団の導入が容易で、
- 20      反射防止能力の調整が可能な反射防止膜形成用組成物及びそれに用いられるラダー型シリコン共重合体が提供される。

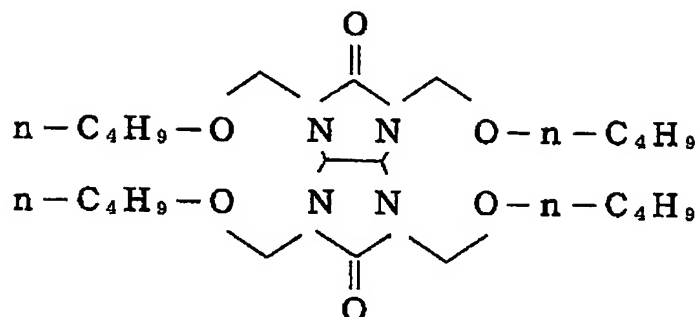
次に、実施例により本発明を実施するための最良の形態をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によりなんら限定されるものではない。

- 25      なお、各実施例においては、酸発生剤 (B) 成分、架橋剤 (C) 成分及び線状ポリマー (D) 成分として以下に示す化合物を用いた。
- (1) 酸発生剤 ;
- (B) 成分



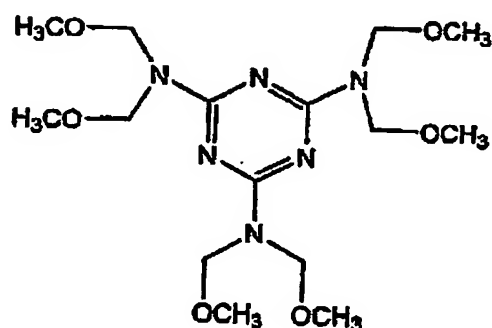
(2) 架橋剤 ;

(C<sub>1</sub>) 成分



5 又は

(C<sub>2</sub>) 成分



(3) 線状ポリマー ;

(D) 成分

- 10 2-エチル-2-アダマンチルアクリレート単位、一般式(VI)におけるR<sup>3</sup>が水素原子である単位及び3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート単位をそれぞれ30モル%、40モル%及び30モル%含むアクリレートタイプポリマー

質量平均分子量10000

- 15 なお、各実施例における光学パラメーター(k値：消衰係数)は以下の方法により測定した数値である。



すなわち、試料を8インチシリコンウエーハ上に塗布して膜厚50nmの塗膜を形成させ、スペクトロスコピックエリプソメトリー(J. A. WOOLLAM社製、「VUV-VASE」)により測定し、同社製の解析ソフトウェア(WVASE32)により解析した。

#### 5 参考例1

- かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム1.00mol(84.0g)と水400mlを投入し、次いで滴下漏斗からp-メトキシベンジルトリクロロシラン0.36mol(92.0g)とフェニルトリクロロシラン0.14mol(29.6g)とをジエチルエーテル100mlに溶かして得た溶液を2時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物から反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去し、加水分解生成物を回収した。
- 15    このようにして得た加水分解生成物に10質量%-水酸化カリウム水溶液0.33gを加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位72モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる共重合体A<sub>1</sub>(64.4g)を製造した。共重合体A<sub>1</sub>のプロトンNMR、赤外吸収スペクトル、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の分析結果を以下に示す。
- 20    <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>): δ=2.70ppm(-CH<sub>2</sub>-)、3.50ppm(-OCH<sub>3</sub>)、6.00~7.50ppm(ベンゼン環)

- 25    IR(cm<sup>-1</sup>): ν=1178(-OCH<sub>3</sub>)、1244, 1039(-SiO-)

質量平均分子量(Mw): 7500、分散度(Mw/Mn): 1.

次に、この共重合体 A<sub>1</sub> をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A<sub>2</sub> (39.0 g) を製造した。共重合体 A<sub>2</sub> のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.70 ppm (—CH<sub>2</sub>—)、6.00 ~ 7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (—OH)

IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3300 (—OH)、1244, 1047 (—SiO—)

質量平均分子量 (M<sub>w</sub>): 7000、分散度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>): 1.8

## 参考例 2

参考例 1 で製造した共重合体 A<sub>1</sub> をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.250 モル (50.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル% と p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル% とフェニルシルセスキオキサン単位 28

モル%からなる共重合体  $A_3$  (40.3 g) を製造した。共重合体  $A_2$  のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 2.70 \text{ ppm}$  ( $-\text{CH}_2-$ ), 3.50 ppm ( $-\text{OCH}_3$ ), 6.00~7.50 ppm (ベンゼン環), 8.90 ppm ( $-\text{OH}$ )

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3300$  ( $-\text{OH}$ ), 1178 ( $-\text{OCH}_3$ ), 1244, 1047 ( $-\text{SiO}-$ )

質量平均分子量 ( $M_w$ ): 7000、分散度 ( $M_w/M_n$ ): 1.8

### 参考例 3

参考例 1 で製造した共重合体  $A_1$  をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.347 モル (69.4 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと  $n$ -ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、 $p$ -ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 50 モル%と  $p$ -メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 22 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる共重合体  $A_4$  (39.8 g) を製造した。共重合体  $A_4$  のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 2.70 \text{ ppm}$  ( $-\text{CH}_2-$ ), 3.50 ppm ( $-\text{OCH}_3$ ), 6.00~7.50 ppm (ベンゼン環), 8.90 ppm ( $-\text{OH}$ )

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3300$  ( $-\text{OH}$ ), 1178 ( $-\text{OCH}_3$ ), 1244, 1047 ( $-\text{SiO}-$ )

質量平均分子量 ( $M_w$ ): 7000、分散度 ( $M_w/M_n$ ): 1.8

#### 実施例 1

かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 500 ml 三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム 1.00 モル (84.0 g) と水 400 ml を投入し、次いで滴下漏斗から p-メトキシベンジルトリクロロシラン 0.36 モル (92.0 g) と n-プロピルトリクロロシラン 0.14 モル (24.9 g) とをジエチルエーテル 100 ml に溶かして得た溶液を 2 時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1 時間加熱還流した。反応終了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に 10 質量% 水酸化カリウム水溶液 0.33 g を加え、200 °C で 2 時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル% と n-プロピルシルセスキオキサン単位 28 モル% からなる共重合体 A<sub>5</sub> (60.6 g) を製造した。共重合体 A<sub>5</sub> のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 1.00 \sim 2.00 \text{ ppm}$  ( $-\text{n-Propyl}$ )、 $2.70 \text{ ppm}$  ( $-\text{CH}_2-$ )、 $3.50 \text{ ppm}$  ( $-\text{OCH}_3$ )、 $6.00 \sim 7.50 \text{ ppm}$  (ベンゼン環)

$\text{IR}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1178$  ( $-\text{OCH}_3$ )、 $1244$ ,  $1039$  ( $-\text{SiO}-$ )

質量平均分子量 ( $M_w$ ): 7500、分散度 ( $M_w/M_n$ ): 1.8

次に、この共重合体 A<sub>5</sub> をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を

加え、還流下で24時間かきまぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンとn-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位72モル%とn-プロピルシルセスキオキサン単位28モル%からなる共重合体A<sub>6</sub>(36.6g)を製造した。共重合体A<sub>6</sub>のプロトンNMR、赤外吸収スペクトル、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の分析結果を以下に示す。

- 10  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 1.00 \sim 2.00 \text{ ppm}$  (—n-Propyl)、 $2.70 \text{ ppm}$  (—CH<sub>2</sub>—)、 $6.00 \sim 7.50 \text{ ppm}$  (ベンゼン環)、 $8.90 \text{ ppm}$  (—OH)  
IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3300$  (—OH)、 $1244$ ,  $1047$  (—SiO—)

- 15 質量平均分子量 (Mw): 7000、分散度 (Mw/Mn): 1.8

#### 参考例 4

- かきまぜ機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた500ml三つ口フラスコに、炭酸水素ナトリウム1.00モル(84.0g)と水400mlを投入し、次いで滴下漏斗からp-メトキシベンジルトリクロロシラン0.32モル(81.8g)とフェニルトリクロロシラン0.18モル(38.1g)とをジエチルエーテル100mlに溶かして得た溶液を2時間にわたってかきまぜながら滴下したのち、1時間加熱還流した。反応終了後、反応生成物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液からジエチルエーテルを減圧下に留去した。

このようにして得た加水分解生成物に10質量%—水酸化カリウム水溶液0.33gを加え、200℃で2時間加熱することにより、

p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 64 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 36 モル%からなる共重合体 A<sub>7</sub> (62.9 g) を製造した。共重合体 A<sub>7</sub> のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.70 ppm (-CH<sub>2</sub>-)、3.50 ppm (-OCH<sub>3</sub>)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)

IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 1178 (-OCH<sub>3</sub>)、1244, 1039 (-SiO-)

質量平均分子量 (Mw): 7500、分散度 (Mw/Mn): 1.8

次に、この共重合体 A<sub>7</sub> をアセトニトリル 150 ml に溶解して得た溶液に、トリメチルシリルヨード 0.4 モル (80.0 g) を加え、還流下で 24 時間かきまぜたのち、水 50 ml を加え、さらに 12 時間還流下でかきまぜて反応させた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を留去した。残留物をアセトンと n-ヘキサンで再沈し、減圧加熱乾燥することにより、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 64 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 36 モル%からなる共重合体 A<sub>8</sub> (38.4 g) を製造した。共重合体 A<sub>8</sub> のプロトン NMR、赤外吸収スペクトル、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) の分析結果を以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.70 ppm (-CH<sub>2</sub>-)、6.00~7.50 ppm (ベンゼン環)、8.90 ppm (-OH)

IR (cm<sup>-1</sup>): ν = 3300 (-OH)、1244, 1047 (-SiO-)

質量平均分子量 ( $M_w$ ): 7000、分散度 ( $M_w/M_n$ ): 1.8

## 実施例 2

ラダー型シリコン共重合体すなわち (A) 成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 72 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる参考例 1 の共重合体 A<sub>2</sub> (質量平均分子量 7000) を用い、この (A) 成分 83 質量部と上記酸発生剤として (B) 成分 3 質量部と架橋剤として (C<sub>1</sub>) 成分 5 質量部とを加え、さらに (D) 成分として上記アクリレートタイプポリマー 17 質量部を加えて得た混合物を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 質量部に溶解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。

次に、シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階の加熱処理を行うことにより、厚さ55nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター (k 値) は 0.67 であった。

このようにして異なった厚さの塗膜を形成させ、それらの厚さに対する反射率の値を測定し、グラフとして図 1 に示す。

この図から分るように、k 値が 0.67 の場合、使用膜厚範囲 40 ~ 150 nm において安定な低反射率を示す。

## 実施例 3

(A) 成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル%と p-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位 36 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 28 モル%からなる参考例 2 の共重合体 A<sub>3</sub> (質量平均分子量 7000) を用い、この (A) 成分 100 質量部と酸発生剤として前記 (B) 成分 3 質量部と架橋剤として前記 (C<sub>1</sub>) 成分 5 質量部とを、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテルモノアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合物（質量比 40 / 60）300 質量部に溶解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

シリコンウエーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、100℃で90秒、続いて250℃で90秒の条件下で2段階で加熱処理を行うことにより、厚さ約50nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k 値）は0.67であった。  
実施例 4

10      （A）成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン単位50モル%とp-メトキシベンジルシルセスキオキサン単位22モル%とフェニルシルセスキオキサン単位28モル%からなる参考例3の共重合体A<sub>4</sub>（質量平均分子量7000）を用い、この  
15      （A）成分100質量部と酸発生剤として前記（B）成分3質量部と架橋剤として前記（C<sub>1</sub>）成分5質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート300質量部に溶解することにより反射防止膜形成用組成物を調製した。

この組成物を、実施例2と同様にしてシリコンウエーハ上に塗布し、100℃で90秒間加熱後、230℃で90秒間加熱することにより、厚さ70nmの反射防止膜を形成させた。この反射防止膜の光学パラメーター（k 値）は0.90であった。

#### 実施例 5

2段階の加熱処理を250℃で90秒間の1段階での加熱処理に変えた以外は、実施例4と全く同様にして厚さ70nmの反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター（k 値）は0.90であった。  
実施例 6

（A）成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン



単位 72 モル%と n-プロピルシルセスキオキサン単位 28 モル%  
からなる実施例 1 の共重合体 A<sub>6</sub> (質量平均分子量 7000) を用  
い、この (A) 成分 83 質量部と酸発生剤として前記 (B) 成分 3  
質量部と架橋剤として前記 (C<sub>1</sub>) 成分 5 質量部とを加え、さらに  
5 線状ポリマーとして前記 (D) 成分 17 質量部を加えて得た混合物  
を、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 質量部に溶  
解して、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエ  
ーハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、  
100℃で 90 秒、続いて 250℃で 90 秒の条件下で 2 段階で加  
10 熱処理を行うことにより、厚さ 55 nm の反射防止膜を形成させた。  
この反射防止膜の光学パラメーター (k 値) は 0.55 であった。

#### 実施例 7

(A) 成分として、p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン  
単位 64 モル%とフェニルシルセスキオキサン単位 36 モル%から  
15 なる参考例 4 の共重合体 A<sub>8</sub> (質量平均分子量 7000) を用い、  
この (A) 成分 83 質量部と酸発生剤として前記 (B) 成分 3 質量  
部と架橋剤として前記 (C<sub>2</sub>) 成分 5 質量部とを加え、さらに線状  
ポリマーとして前記 (D) 成分 17 質量部を加えて得た混合物を、  
プロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 質量部に溶解し  
20 て、反射防止膜形成用組成物を調製した。次に、シリコンウエー  
ハ上に慣用のレジストコーターを用いて上記の組成物を塗布し、10  
0℃で 90 秒、続いて 250℃で 90 秒の条件下で 2 段階で加熱処  
理を行うことにより、厚さ 75 nm の反射防止膜を形成させた。

この反射防止膜の光学パラメーター (k 値) は 0.49 であった。

#### 25 比較例

反射防止膜形成用組成物として、市販のテトラアルコキシシラン  
とメチルトリアルコキシシランの共加水分解物と縮合物の混合物を  
主体とする塗布液 (東京応化工業社製、商品名「OCD T-7

ML02」)を用い、これをSOG専用コーターによりシリコンウエーハ上に塗布し、80℃で90秒、次に150℃で90秒、最後に250℃で90秒の条件下、3段階で加熱処理することにより、厚さ50nmの反射防止膜を形成させた。

- 5 上記の塗布液は溶液の乾燥に伴い、即座に粉状の析出物を生じ、これがコーティングノズル、コーターカップ、ウエーハなどのコンタミネーションとなるため、慣用のレジストコーターでは、塗布不可能であった。

#### 応用例

- 10 前記した各実施例及び比較例における反射防止膜形成用組成物について、以下の方法により保存安定性、レジストコーターによる塗布可能性及び酸素プラズマエッチング耐性を試験し、その結果を表1に示した。

#### (1) 保存安定性 (膜厚の変化);

- 15 所定の組成物を室温下(20℃)又は冷凍下(-20℃)で45日間保存した試料を準備し、それぞれ8インチシリコンウエーハ上に同じ塗布条件で回転塗布し、乾燥して塗膜を形成させた。それぞれの膜厚を測定し、冷凍保存試料からの膜厚に対する室温保存試料からの膜厚の差が5%以内の場合をG、それを超えた場合をNGとして評価した。
- 20

#### (2) 保存安定性 (粒子の発生);

- (1)の室温保存の試料について、粒径0.22μm以上の粒子の発生数をパーティクルカウンター[リオン(Rion)社製、製品名「パーティクルセンサーKS-41」]で測定し、300個以下の場合をG、それを超える場合をNGとして評価した。
- 25

#### (3) レジストコーター塗布可能性;

レジストコーターで塗布可能なためには、エッジリンス工程及びオートディスペンス工程で粒子の発生がないことが必要である。し

たがって、エッジリンス液として用いられるプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び乳酸エチルに対して溶解させ、粒子の発生の有無を観察し、発生がない場合をG、発生した場合をNGと評価した。

5 (4) 酸素プラズマエッチング耐性 (エッチングレート);

試料を以下の条件でエッチングし、そのエッチングレートを求めた。この数値が小さいほど酸素プラズマエッチング耐性が良好である。

10 エッチング装置 ; GP-12 (東京応化工業社製、酸素プラズマエッチング装置)

エッチングガス ;  $O_2 / N_2$  (60 / 40 sccm)

圧力 ; 0.4 Pa

出力 ; 1600 W

バイアスパワー ; 150 W

15 ステージ温度 ; -10 °C

表 1

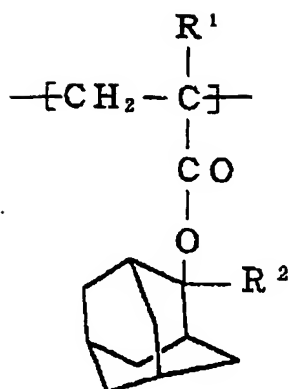
例		物 性			
		保存安定性		レジストコーター	酸素プラズマエッチング耐性 (nm/s)
		膜厚の変化	粒子の発生		
実施例	2	G	G	G	0.15
	3	G	G	G	0.15
	4	G	G	G	0.15
	5	G	G	G	0.15
	6	G	G	G	0.14
	7	G	G	G	0.13
比較例		NG	NG	NG	0.063

## 産業上の利用可能性

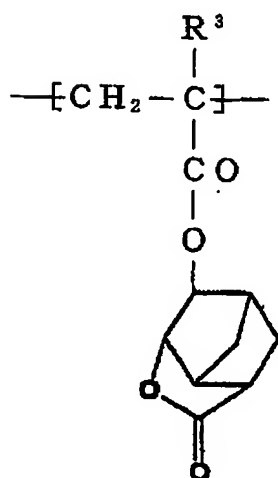
- 5 本発明の反射防止膜形成用組成物は、保存安定性がよく、しかも放射線を吸収する発色団を導入することにより、その反射防止能力の調整が可能であり、有機溶剤に可溶なので慣用のスピンコーティング法により簡単に塗布することができるので、半導体デバイスの製造用として好適である。

## 請求の範囲

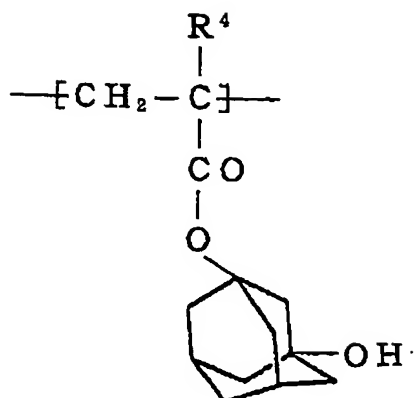
1. (A) ( $a_1$ ) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 10～90 モル%、( $a_2$ ) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0～50 モル% 及び ( $a_3$ ) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 10～90 モル% からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び (C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつ ArF レーザーに対する光学パラメーター ( $k$  値) が 0.002～0.95 の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする反射防止膜形成用組成物。
2. (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分に加えて、さらに (D) 線状ポリマーを含有する請求の範囲第 1 項記載の反射防止膜形成用組成物。
3. 前記 (D) 線状ポリマーが、水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル単位を含むポリマーである請求の範囲第 2 項記載の反射防止膜形成用組成物。
4. 前記 (D) 線状ポリマーが、水酸基含有脂肪族多環式基を有する (メタ) アクリル酸エステル単位を含むポリマーである請求の範囲第 3 項記載の反射防止膜形成用組成物。
5. 前記 (D) 線状ポリマーが、( $d_1$ ) 一般式



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ はアルキル基である)  
で表わされる構成単位 10～60 モル%、 $(d_2)$  一般式



5 (式中の  $R^3$  は水素原子又はメチル基である)  
で表わされる構成単位 30～80 モル%、及び  $(d_3)$  一般式



(式中、 $R^4$ は水素原子又はメチル基である)

で表わされる構成単位 10～50 モル% からなる線状共重合体である請求の範囲第 3 項記載の反射防止膜形成用組成物。

5 6. (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位を含むラダー型シリコーン共重合体。

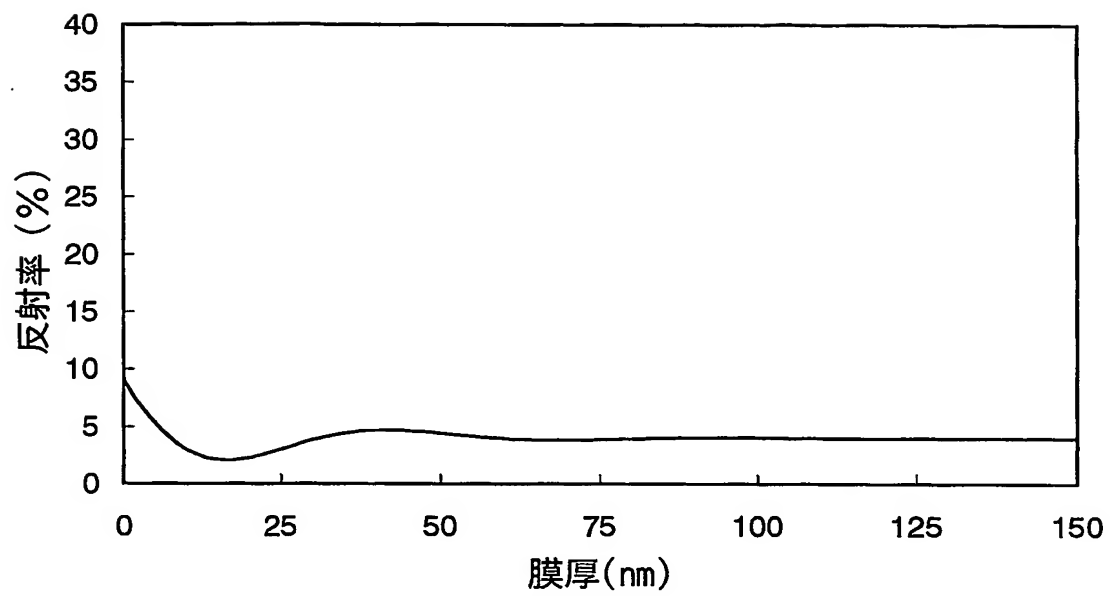
7. (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位とアルキルシルセスキオキサン単位との含有割合がモル比で 10 : 90  
10 ないし 90 : 10 である請求の範囲第 6 項記載のラダー型シリコーン共重合体。

8. 質量平均分子量が 1500～30000 である請求の範囲第 6 項記載のラダー型シリコーン共重合体。

9. 分子量の分散度が 1.0～5.0 の範囲である請求の範囲第 6  
15 項記載のラダー型シリコーン共重合体。

1 / 1

図 1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15343

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, C08G77/14, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, G03F7/039, C08G77/14, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
STN (CA, REGISTRY)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 02/091083 A1 (SHIPLEY CO., L.L.C.), 14 November, 2002 (14.11.02), Page 6, line 15 to page 10, line 19; Claims 52 to 74 (Family: none)	1, 6-9 2-5
A	WO 00/077575 A (ALLIEDSIGNAL INC.), 21 December, 2000 (21.12.00), Full text & JP 2003-502449 A	1-5
A	JP 2002-40668 A (JSR Corp.), 06 February, 2002 (06.02.02), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 February, 2004 (26.02.04)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15343

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0031729 A1 (Shipley Co., L.L.C.), 14 March, 2002 (14.03.02), Full text & JP 2002-72489 A	1-5
X	JP 2001-51422 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 23 February, 2001 (23.02.01), Claims; Par. Nos. [0008] to [0017] (Family: none)	6-9
X	US 2002/0025495 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0025] to [0031] & JP 2002-55452 A	6-9
X	JP 63-101427 A (Hitachi, Ltd.), 06 May, 1988 (06.05.88), Claims; page 2, lower left column, 4th line from the bottom to lower right column, line 4 (Family: none)	6-9
X	JP 63-90534 A (Hitachi, Ltd.), 21 April, 1988 (21.04.88), Claims; page 2, lower left column, 5th line from the bottom to lower right column, line 6 (Family: none)	6-9
A	US 5691396 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Full text & JP 9-87391 A	6-9
A	JP 8-143578 A (Kaneka Corp.), 04 June, 1996 (04.06.96), Full text (Family: none)	6-9
E,X E,A	JP 2004-38143 A (Shipley Co., L.L.C.), 05 February, 2004 (05.02.04), Par. Nos. [0006], [0046] to [0048], [0058] to [0062] (Family: none)	1, 6-9 2-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15343

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

Inventions according to a first invention group, that is, claims 1 to 5 relate to a composition for forming an antireflection coating, characterized in that it comprises an organic solvent and, dissolved therein, (A) a ladder silicone copolymer containing (a<sub>1</sub>) 10 to 90 mole % of a (hydroxylphenylalkyl)silsesquioxane unit, (a<sub>2</sub>) 0 to 50 mole % of a (alkoxyphenylalkyl)silsesquioxane unit and (a<sub>3</sub>) 10 to 90 mole % of an alkyl or phenylsilsesquioxane unit, (B) an acid generator generating an acid upon exposure to heat or light, and (C) a crosslinking agent, and is capable of forming an antireflection coating exhibiting an optical parameter (k value) for an ArF laser of the range of 0.002 to 0.95.

Inventions according to a second invention group, that is, claims 6 to 9 relate to a ladder silicone copolymer containing a (hydroxylphenylalkyl)silsesquioxane unit and an alkyl silsesquioxane unit.

Ladder silicone copolymers included in technical features of the above both invention groups are partly common with each other, but are not the same or a corresponding technical feature.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/11, C08G 77/14, H01L 21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/11, G03F 7/039, C08G 77/14, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
STN (CA, REGISTRY)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 02/091083 A1 (SHIPLEY COMPANY, L. L. C.) 2002. 11. 14, 第6頁15行-第10頁第19行, Claim 52-74 (ファミリーなし)	1, 6-9 2-5
A	WO 00/077575 A (ALLIEDSIGNAL INC.) 2000. 12. 21, 全文, & JP 2003-502449 A	1-5
A	JP 2002-40668 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 02. 2004

国際調査報告の発送日

16. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/0031729 A1 (Shipley Company, L. L. C.) 2002. 03. 14, 全文 & JP 2002-72489 A	1-5
X	JP 2001-51422 A (東京応化工業株式会社) 2001. 02. 23, 特許請求の範囲, 段落番号0008-0017 (ファミリーなし)	6-9
X	US 2002/0025495 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD) 2002. 02. 28, CLAIM 1-10, 特許請求の範囲, 段落番号0 025-0031 & JP 2002-55452 A	6-9
X	JP 63-101427 A (株式会社日立製作所) 1988. 05. 06, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄下から第4 行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	6-9
X	JP 63-90534 A (株式会社日立製作所) 1988. 04. 21, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄下から第5 行-右下欄第6行 (ファミリーなし)	6-9
A	US 5691396 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 1997. 11. 25, 全文, & JP 9-87391 A	6-9
A	JP 8-143578 A (鐘淵化学工業株式会社) 1996. 06. 04, 全文 (ファミリーなし)	6-9
EX EA	JP 2004-38143 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 2004. 02. 05, 段落番号0006, 0046-0048, 0 058-0062 (ファミリーなし)	1, 6-9 2-5

発明群 1. 請求の範囲 1 - 5 に関する発明は、(A) (a 1) (ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 1 0 ~ 9 0 モル%、(a 2) (アルコキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位 0 ~ 5 0 モル% 及び (a 3) アルキル又はフェニルシルセスキオキサン単位 1 0 ~ 9 0 モル% からなるラダー型シリコン共重合体、(B) 熱又は光により酸を発生する酸発生剤及び (C) 架橋剤を有機溶剤に溶解してなり、かつ A r F レーザーに対する光学パラメーター (k 値) が 0. 0 0 2 ~ 0. 9 5 の範囲の反射防止膜を形成しうることを特徴とする反射防止膜形成用組成物に関するものである。

発明群 2. 請求の範囲 6 - 9 に関する発明は、(ヒドロキシフェニルアルキル) シルセスキオキサン単位及びアルキルシルセスキオキサン単位を含むラダー型シリコン共重合体に関するものである。

そして、両発明群の技術的特徴に含まれるラダー型シリコン共重合体は、一部共通しているものの、同一又は対応する技術的特徴ではない。

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (P C T 1 7 条(2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって P C T 規則6. 4(a) の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

## 特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。